

Family list

2 family member for:

JP7045367

Derived from 1 application.

[Back to JP704](#)

1 MANUFACTURE OF FILM EL ELEMENT

Publication info: **JP3027286B2 B2** - 2000-03-27

JP7045367 A - 1995-02-14

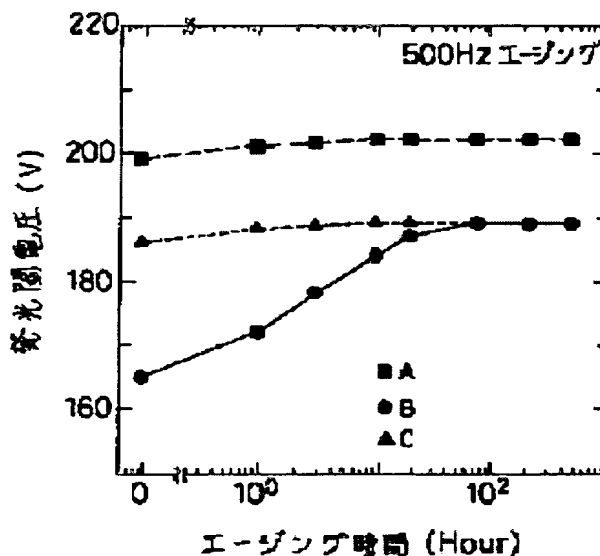
Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

MANUFACTURE OF FILM EL ELEMENT

Patent number: JP7045367
Publication date: 1995-02-14
Inventor: NOMA MIKIHIRO; TANAKA KOICHI; NAKAMURA NORIAKI; YAMADA KIMHIKO
Applicant: SHARP KK
Classification:
- **International:** H05B33/10; G09F9/30
- **European:**
Application number: JP19930190135 19930730
Priority number(s): JP19930190135 19930730

Abstract of JP7045367

PURPOSE: To stabilize the light emitting properties in a short time without raising light emitting threshold voltage, and besides, improve the mass production and long-term reliability by setting the order of performing oxidation treatment and heat treatment, the condition, etc., optimally. **CONSTITUTION:** For the light emitting layer made in a substrate, the surface is oxidized in oxygen atmosphere or atmosphere including oxygen, and then heat treatment is performed for the light emitting layer in substrate temperature range of 400-500 deg.C. Moreover, in oxidation processing, in case that, for example, ZnS is used as the light emitting layer, the composition rate of the light emitting layer is corrected by O atoms filling up the S defect on the surface of the light emitting layer, so the time required for the stabilization of light emitting properties is shortened. That is, the light emitting threshold voltage is lowered without marring the shortening effect of the initial aging time by oxidizing by setting the substrate temperature in heat treatment in the range of 400-500 deg.C, as result the mass producibility of a film EL element and the long-term reliability can be improved, and also the drive voltage can be reduced.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-45367

(43) 公開日 平成7年(1995)2月14日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 33/10				
// G 0 9 F 9/30	3 6 5 D	7610-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-190135
 (22) 出願日 平成5年(1993)7月30日

(71) 出願人 000005049
 シャープ株式会社
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 (72) 発明者 野間 幹弘
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
 (72) 発明者 田中 康一
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
 (72) 発明者 中村 憲明
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 原 謙三

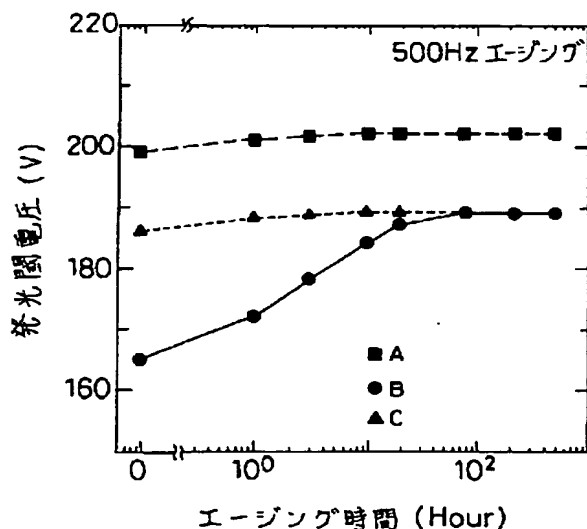
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜EL素子の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ガラス基板上に透明電極、第一絶縁層、および発光層を順次形成した後、酸素雰囲気中において発光層表面を酸化処理し、続いて真空中において基板温度450℃で発光層の熱処理を行う。

【効果】 薄膜ELパネルにおける発光閾電圧の高電圧化を伴うことなく、短時間で発光特性を安定化することができ、また長期信頼性の向上もできるため薄膜ELパネルの特性・信頼性を向上できる。さらに、薄膜ELパネルの量産プロセス上多くの時間を費やしている初期エージング時間の短縮化が図れるため、製造工程で量産性を大きく向上できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に透明電極、発光層、および背面電極を順次形成する薄膜EL素子の製造方法において、上記発光層を形成した後、この発光層表面に対して酸素雰囲気中あるいは酸素を含む雰囲気中で酸化処理を行い、さらに、真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で上記酸化処理後の発光層に対して基板温度400～550℃の範囲で熱処理を行うことを特徴とする薄膜EL素子の製造方法。

【請求項2】上記酸化処理は、酸素プラズマ雰囲気中あるいは酸素と不活性ガスとの混合ガスのプラズマ雰囲気中で行う酸素プラズマ処理であることを特徴とする請求項1記載の薄膜EL素子の製造方法。

【請求項3】上記酸化処理は、オゾン雰囲気中あるいはオゾンと不活性ガスとの混合ガスの雰囲気中で行うオゾン処理であることを特徴とする請求項1記載の薄膜EL素子の製造方法。

【請求項4】基板上に透明電極、発光層、および背面電極を順次形成する薄膜EL素子の製造方法において、上記発光層の形成後、真空中あるいは不活性ガス雰囲気中でこの発光層に対して熱処理を行い、さらに、熱処理後の発光層表面に対して酸素雰囲気中あるいは酸素を含む雰囲気中で酸化処理を行うことを特徴とする薄膜EL素子の製造方法。

【請求項5】上記熱処理は、基板温度400～900℃の範囲で行うことを特徴とする請求項4記載の薄膜EL素子の製造方法。

【請求項6】上記酸化処理は、基板温度250～450℃の範囲で行うことを特徴とする請求項4記載の薄膜EL素子の製造方法。

【請求項7】上記酸化処理は、酸素分圧 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Paの範囲で行うことを特徴とする請求項4記載の薄膜EL素子の製造方法。

【請求項8】上記酸素処理は、処理時間10分～3時間の範囲で行うことを特徴とする請求項4記載の薄膜EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、平面薄型ディスプレイデバイスとして用いられている薄膜EL (Electro Luminescence) 素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、平面薄型ディスプレイとして用いられている薄膜ELパネルは、初期発光が不安定で、時間の経過に伴い発光閾電圧が高電圧側に10～20V移動するため、20～40時間かけて初期エージングを行い安定化させる必要がある。したがって、薄膜ELパネルの製造プロセスにおいては、このような長時間にわたる初期エージングにより、量産性の低下が招来されると共に、長期信頼性にも欠けるという問題がある。そこ

で、従来では、薄膜ELパネルの製造工程において、予め発光層に安定化処理を行うことが提案されており、例えば特公平3-24756号、特開昭61-47096号、特開平2-306589、特開平2-306590号、特開平2-306593号、および特開平5-41284号の各公報には、このような安定化処理として、酸素雰囲気中で発光層表面に酸化処理あるいは酸素プラズマ処理を行う方法が開示されている。

【0003】一方、第34回応用物理学関係連合講演会講演予稿集(1987) p882には、発光層を熱処理することにより、発光輝度および発光効率を向上させる方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、安定化処理として上記のような酸化処理を行うと、短時間で発光特性を安定化することが可能であるため、初期エージングに要する時間が短縮され、量産性および長期信頼性も向上できるが、エージングの初期段階から発光閾電圧が高電圧化するため、薄膜ELパネルの駆動電圧が高くなるという問題が生じる。

【0005】一方、発光輝度および発光効率の向上を目的として熱処理を行った場合には、発光特性を短時間で安定化させることができないため、これにより量産性の低下を招来するものとなる。

【0006】そこで、上記酸化処理と熱処理とを組み合わせた安定化処理を、上記発光層に施すことが考えられるが、単にこれらの処理を組み合わせただけでは、双方の処理による効果が十分発揮されず、初期エージング時間の短縮化と発光閾電圧の低電圧化との両方の効果を得ることはできない。

【0007】本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであって、その目的は、発光層の安定化処理として酸化処理と熱処理との両方を行う場合に、各処理を行う順序、さらには条件等を最適に設定することにより、発光閾電圧の高電圧化を招来することなく、発光特性を短時間で安定させ、量産性および長期信頼性を向上できる薄膜EL素子の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、上記の課題を解決するために、基板上に透明電極、発光層、および背面電極を順次形成する薄膜EL素子の製造方法において、上記発光層を形成した後、この発光層表面に対して酸素雰囲気中あるいは酸素を含む雰囲気中で酸化処理を行い、さらに、真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で上記酸化処理後の発光層に対して基板温度400～550℃の範囲で熱処理を行うことを特徴としている。

【0009】また、請求項2の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項1記載の薄膜EL素子の製造方法において、上記酸化処理

3

は、酸素プラズマ雰囲気中あるいは酸素と不活性ガスとの混合ガスのプラズマ雰囲気中で行う酸素プラズマ処理であることを特徴としている。

【0010】また、請求項3の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項1記載の薄膜EL素子の製造方法において、上記酸化処理は、オゾン雰囲気中あるいはオゾンと不活性ガスとの混合ガスの雰囲気中で行うオゾン処理であることを特徴としている。

【0011】また、請求項4の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、上記の課題を解決するために、基板上に透明電極、発光層、および背面電極を順次形成する薄膜EL素子の製造方法において、上記発光層の形成後、真空中あるいは不活性ガス雰囲気中でこの発光層に対して熱処理を行い、さらに、熱処理後の発光層表面に対して酸素雰囲気中あるいは酸素を含む雰囲気中で酸化処理を行うことを特徴としている。

【0012】また、請求項5の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項4記載の薄膜EL素子の製造方法において、上記熱処理は、基板温度400～900℃の範囲で行うことを特徴としている。

【0013】また、請求項6の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項4記載の薄膜EL素子の製造方法において、上記酸化処理は、基板温度250～450℃の範囲で行うことを特徴としている。

【0014】また、請求項7の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項4記載の薄膜EL素子の製造方法において、上記酸化処理は、酸素分圧 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Paの範囲で行うことを特徴としている。

【0015】また、請求項8の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、上記の課題を解決するために、請求項4記載の薄膜EL素子の製造方法において、上記酸素処理は、処理時間10分～3時間の範囲で行うことを特徴としている。

【0016】

【作用】請求項1の方法では、基板に形成した発光層に対して、まずその表面を酸素雰囲気中あるいは酸素を含む雰囲気中で酸化処理し、その後、上記発光層に対して基板温度400～550℃の範囲で熱処理を行うようになっている。上記酸化処理では、例えば発光層としてZnSが用いられている場合、発光層表面のS欠陥をO原子が穴埋めすることによって、発光層の組成比ずれが補正されると考えられており、これにより、発光特性の安定化に要する時間が短縮される。

【0017】このような酸化処理後に駆動電圧の低電圧化を目的として熱処理を行う場合、熱処理時の温度が高すぎると、酸化処理により得られる効果は損なわれる。

4

そこで、このような順序で処理を行う際の熱処理時の基板温度を400～500℃の範囲に設定することにより、酸化処理による初期エージング時間の短縮効果を損なうことなく、発光閾電圧の低電圧化を実現することが可能になり、結果として、薄膜EL素子の量産性および長期信頼性を向上できると共に、駆動電圧を低減することが可能である。

【0018】また、上記酸化処理を、請求項2記載のように酸素プラズマ雰囲気中あるいは酸素と不活性ガスとの混合ガスのプラズマ雰囲気中で行う、または、請求項3記載のように、オゾン雰囲気中あるいはオゾンと不活性ガスとの混合ガスの雰囲気中で行うと、活性な酸素により酸化処理することになるので、純酸素雰囲気中もしくは大気中において酸化処理を行う場合と比較して、処理温度を低く設定することが可能である。したがって、発光層形成温度（例えば200～300℃）でも酸化処理を実施することが可能であり、発光層形成時の温度のまま連続して酸化処理を行える。

【0019】また、請求項4の方法では、基板に形成した発光層に対して、まず真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で熱処理を行い、さらに、酸素雰囲気中あるいは酸素を含む雰囲気中で酸化処理を行うものである。酸化処理後に熱処理を行う場合には、上述のように、熱処理時の基板温度に制限を受けることになるが、熱処理は、温度が高いほど、発光閾電圧の低減、発光輝度の向上等の効果が大きいので、酸化処理を行う前に熱処理を行うことにより、酸化処理後に熱処理を行う場合と比較して、熱処理時の基板温度をさらに高温領域、例えば請求項5記載のように400～900℃の範囲に設定することが可能である。

【0020】このように、より高温領域での熱処理が可能になることにより、請求項1に係る作用と同様に、初期エージング時間の短縮および薄膜EL素子における駆動電圧の低減を実現できると共に、さらに、発光輝度を向上させることが可能である。

【0021】また、上記の酸化処理においては、請求項6記載のように基板温度を250～450℃の範囲に、請求項7記載のように、酸素分圧を $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Paの範囲に、請求項8記載のように処理時間を10分～3時間の範囲にそれぞれ設定することにより、薄膜EL素子における発光特性、量産性等に関してより優れた作用を得ることが可能である。

【0022】

【実施例】

【実施例1】本発明の一実施例について図1ないし図4に基づいて説明すれば、以下の通りである。

【0023】本実施例の製造方法により作製される薄膜ELパネル（薄膜EL素子）は、図4に示すように、ガラス基板1上に、ITO(Indium Tin Oxide)膜からなる透明電極層2、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ からなる第1絶縁

5

層3、ZnS:Mnからなる黄色発光層4、Si₃N₄/SiO₂からなる第2絶縁層5、およびAlからなる背面電極層6の計五層が順次形成された構造である。

【0024】上記透明電極2および背面電極6は、図示しない交流電源に接続されており、これにより薄膜ELパネルに駆動電圧が印加される。駆動電圧が印加されると、発光層4内に発生した電界によって伝導帯に励起され、かつ加速されて十分なエネルギーを得た電子が、発光層4に添加されたMn発光中心に衝突励起し、励起されたMn発光中心が基底状態に戻る際に黄色の光を放射するようになっている。

【0025】このような薄膜ELパネルを作製するには、まず始めに、例えばスパッタ法や電子ビーム蒸着法等の薄膜形成法により、ガラス基板1上にITO膜からなる膜厚200nmの透明電極層2を形成し、続いて同様の薄膜形成方法により、上記透明電極層2上にSi₃N₄/SiO₂からなる膜厚200nmの第1絶縁層3を形成する。尚、上記透明電極層2には、上記ITOの他にZnO:Al等を用いることができる。また、絶縁層3には、SiO₂やAl₂O₃等を用いることが可能である。

【0026】次に、発光中心としてのMnが半導体母材としてのZnSに添加された発光層4を、電子ビーム蒸着法等の薄膜形成法等により上記第1絶縁層3上に膜厚800nmで形成する。この発光層4には、ZnS、SrS、CaS等のII-VI族半導体母材に、Sm、Tm、Pr等の希土類元素やMnなどの遷移金属元素、その他Al、Ag、Cl等の元素を添加したものが用いられる。

【0027】この後、上記発光層4に対して、安定化処理として酸化処理および熱処理を順次行う。この安定化処理を行う際の最適な条件設定については、後に詳しく説明する。安定化処理を行った後は、第1絶縁層3と同様の方法および材料を用いて、上記発光層4上に膜厚200nmの第2絶縁層5を形成し、さらにAlからなる

6

膜厚150nmの背面電極層6を形成して、薄膜ELパネルを完成させる。

【0028】ところで、このように作製した薄膜ELパネルにおける発光輝度-印加電圧特性には、閾値現象が存在し、印加電圧をある値以上にすると発光輝度は急激に増大し、さらに印加電圧を上昇させると飽和傾向を示す。ところが、薄膜ELパネルを所定時間動作させた後では、作製した直後と比較して、発光閾電圧が高電圧側に移動する。そこで、安定した発光閾電圧が得られるように、作製直後の薄膜ELパネルには、初期エージングという動作が所定時間行われる。

【0029】この初期エージングに要する時間や、薄膜ELパネルの駆動電圧は、上記安定化処理をどのような順序および条件で行うかによって左右される。そこで、安定化処理の最適条件を見出すため、上記熱処理における基板温度や、酸化処理における設定条件を変えて、それぞれ安定化処理を行い、各々薄膜ELパネルを作製した。

【0030】表1には、その一例として、A～Eの五通りの方法で、各々安定化処理を行い、薄膜ELパネルを作製した例を示しており、また、各安定化処理A～Eにより、初期エージング時間の短縮化および発光閾電圧の低電圧化の効果が得られたか否かを示している。

【0031】尚、上記安定化処理Aは、酸化処理として酸素処理のみを行った従来の方法、安定化処理B・Cは、酸素処理とその後の熱処理とを組み合わせた方法であり、安定化処理Bにおける熱処理時の基板温度は630℃、安定化処理Cにおける熱処理時の基板温度は450℃である。また、安定化処理Dは、酸素プラズマ処理とその後の熱処理（基板温度450℃）とを組み合わせた方法、安定化処理Eはオゾン処理とその後の熱処理（基板温度450℃）とを組み合わせた方法である。

【0032】

【表1】

処理名	処理方法	発光閾電圧 低電圧化	初期エージング 時間短縮化
A	酸素処理	×	○
B	酸素処理＋ 熱処理（630℃）	○	×
C	酸素処理＋ 熱処理（450℃）	○	○
D	酸素プラズマ処理＋ 熱処理（450℃）	○	○
E	オゾン処理＋ 熱処理（450℃）	○	○

7

【0033】上記安定化処理A～Cにおける酸素処理は、いずれも同一の酸素処理条件（酸素分圧 1000 Pa ・基板温度 325°C ・1時間）でそれぞれ行った。また、安定化処理Bでは、酸素処理後に熱処理条件（真空中 $1\times 10^{-4}\text{ Pa}$ ・基板温度 630°C ・1時間）で熱処理を行い、安定化処理Cでは、酸素処理後に熱処理条件（真空中 $1\times 10^{-4}\text{ Pa}$ ・基板温度 450°C ・1時間）で、熱処理を行った。

【0034】図1のグラフは、上記安定化処理A～Cにより得られた各薄膜ELパネルが、 500 Hz エージングに対して有する発光閾電圧とエージング時間との関係を示すものである。また、図2のグラフは、上記安定化処理A～Cにより得られた各薄膜ELパネルの印加電圧と発光輝度との関係を示すものである。

【0035】図1および図2のグラフから明らかなように、安定化処理Aを行った薄膜ELパネル（従来）は、 500 Hz エージングに対して短時間で発光特性が安定化し、初期エージング時間の短縮化を実現できるが、発光閾電圧の高電圧化が見られる。尚、ここでいう発光閾電圧とは、発光輝度が 1 f t-L （フートランパート）のときの印加電圧である。すなわち、酸素処理のみを安定化処理として行う前記従来の方法では、このような発光閾電圧の高電圧化が問題となっていた。

【0036】一方、酸素処理と熱処理とを組み合わせた安定化処理B・Cを行った薄膜ELパネルでは、いずれも輝度特性を損なうことなく、発光閾電圧の低電圧化を実現できる。また、発光特性の安定化については、Bの場合には、初期エージング時間が長くなるという問題が生じるのに対して、Cの場合には、Aの場合と略同様に、短時間で発光特性が安定化し、初期エージング時間を短縮できる。

【0037】つまり、 630°C の熱処理を行ったBの場合には、発光閾電圧の低電圧化が実現できても、初期エージング時間を短縮できず、量産性および長期信頼性が低下するが、 450°C で熱処理を行ったCの場合には、発光閾電圧の低電圧化を実現できると共に、初期エージング時間が短縮され、量産性および長期信頼性を向上できる。

【0038】このように、上記熱処理の温度は、高くなるほど輝度向上の効果が大きいが、 550°C を超えると、酸化処理による初期エージング時間の短縮効果が急激に低減するため、基板温度が $400\sim 550^\circ\text{C}$ の範囲にあることが望ましく、より好ましくは、 $450\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲である。尚、上記の熱処理は、必ずしも真空中で行う必要はなく、不活性ガス中であっても良い。

【0039】また、酸素処理については、必ずしも純酸素雰囲気中で行う必要はなく、酸素と不活性ガスとの混合ガス中、あるいは大気中で行っても良いが、酸素分圧 $1\times 10^2\sim 1\times 10^5\text{ Pa}$ 下で、基板温度 $250\sim 450^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $300\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲で行う

8

ことが望ましい。さらに、酸化処理は、発光層4を形成した後、第2絶縁層5を形成する前に行う必要があるが、熱処理は、酸化処理以後なら、第2絶縁層5およびA1背面電極層6の形成後に行っても良い。

【0040】図3は、安定化処理D・Eにより得られた薄膜ELパネルが、 500 Hz エージングに対して有する発光閾電圧とエージング時間との関係をそれぞれ示すグラフである。尚、安定化処理Dは、酸素プラズマ雰囲気中で酸素プラズマ処理（酸素分圧 1 Pa ・投入電力 500 W ・基板温度 250°C ・10分）を行った後、前記安定化処理Cと同様の条件で熱処理を行う方法であり、安定化処理Eは、オゾン雰囲気中でオゾン処理（オゾン分圧 10 Pa ・オゾン流量 $1\text{ リットル}/\text{min}$ ・基板温度 250°C ・30分）を行った後、前記安定化処理Cと同様の条件で熱処理を行う方法である。また、比較のため、このグラフには、熱処理を含まない前記安定化処理Aを行った場合についても図示している。

【0041】このグラフから明らかなように、安定化処理D・Eを行った場合には、安定化処理Aを行った場合と比較して、いずれも、初期エージング時間の短縮効果を損なうことなく、発光閾電圧を低電圧化することが可能である。

【0042】尚、上記酸素プラズマ処理は、酸素分圧 $1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^3\text{ Pa}$ の酸素プラズマ雰囲気中、あるいは酸素と不活性ガスとの混合ガスのプラズマ雰囲気中で行うことが望ましく、また、基板温度は $150\sim 450^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $250\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で行うことが望ましい。また、オゾン処理は、オゾン分圧 $1\times 10^{-3}\sim 1\times 10^4\text{ Pa}$ のオゾン雰囲気中、あるいはオゾンと不活性ガスとの混合ガス雰囲気中で行うことが望ましく、また、基板温度は $150\sim 450^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $250^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で行うことが望ましい。

【0043】上記プラズマ処理・オゾン処理は、共に活性な酸素を用いて酸化処理を行うものなので、酸化処理温度を低く設定することが可能であり、発光層形成温度（例えば $200\sim 300^\circ\text{C}$ ）でも酸化処理が十分可能である。したがって、発光層を形成した温度のままで連続して酸化処理ができるという長所がある。

【0044】以上のような条件で、発光層4の酸化処理を行った後、熱処理を行うことにより、初期エージング時間の短縮による量産性および長期信頼性の向上等、酸化処理による効果を損なうことなく、発光閾電圧の低電圧化による駆動電圧の低減等、熱処理による効果を得ることが可能になる。

【0045】〔実施例2〕次に、本発明の他の実施例を、図5ないし図11に基づいて説明すれば、以下の通りである。尚、説明の便宜上、前記の実施例の図面に示した部材と同一の機能を有する部材には、同一の符号を付記し、その説明を省略する。本実施例の製造方法によ

り作製された薄膜ELパネルは、前記実施例1の製造方法により作製された薄膜ELパネルと略同様の構造を有しているが、その製造工程において発光層に対して行われる安定化処理が、前記実施例1とは異なっている。

【0046】すなわち、前記実施例1における安定化処理では、酸化処理を行った後、熱処理を行ったのに対し、本実施例における安定化処理では、まず、熱処理を行った後、酸化処理を行う。ここで、安定化処理として酸素処理のみを行う従来の方法(A)と、酸化処理、熱処理の順序で安定化処理を行う前記実施例1の方法(B)と、熱処理、酸素処理の順序で安定化処理を行う*

処理名	処理方法	発光閾電圧 低電圧化	初期エージング 時間短縮化	発光輝度
A	酸素処理	×	○	△
B	酸素処理 + 熱処理	○	×	△
F	熱処理 + 酸素処理	○	○	○

【0048】尚、上記安定化処理A・B・Fにおける酸素処理(酸化処理)は、いずれも同様の酸素処理条件(酸素分圧1000Pa・基板温度325℃・1時間)で行い、安定化処理B・Fにおける熱処理は、いずれも同様の熱処理条件(真空中 1×10^{-4} Pa・基板温度630℃・1時間)で行った。

【0049】図5は、上記安定化処理A・B・Fをそれぞれ実施して作製した薄膜ELパネルが、それぞれ500Hzエージングに対して有する発光閾電圧とエージング時間との関係を示すグラフである。また、図6は、上記各薄膜ELパネルにおける発光輝度と印加電圧との関係を示すグラフである。

【0050】図5および図6から明らかなように、酸素処理のみを行ったAの場合には、500Hzエージングに対して比較的短時間で発光特性が安定化するが、発光閾電圧の高電圧化が見られる。また、酸素処理の後に630℃で熱処理を行ったBの場合には、発光閾電圧は低電圧化するが、発光特性を安定化させるのに時間がかかり、初期エージング時間を短縮できない。一方、630℃で熱処理を行った後に酸素処理を施したFの場合には、初期エージング時間の短縮化が可能になると共に、発光閾電圧の低電圧化、発光輝度の向上が可能である。

【0051】このように、酸素処理後に熱処理を行うBの場合には、630℃で熱処理を行うと初期エージング時間が長くなるという問題があったが、熱処理の後に酸素処理を行うFの場合には、630℃で熱処理を行っても、初期エージング時間が延長されることはなく、また、発光閾電圧の低電圧化も実現できる。したがって、酸素処理の後に熱処理を行うことにより、より高温領域

*本実施例の方法(F)との比較を行うため、ガラス基板上に透明電極、第1絶縁層、発光層を順次形成した後、この発光層に対して、表2に示すように、上記三通りの方法に対応する安定化処理を行って、薄膜ELパネルを作製した。また、表2には、各方法により作製された各薄膜ELパネルについて、発光閾電圧の低電圧化、初期エージング時間の短縮化、および発光輝度の効果が得られたか否かを示す。

【0047】

【表2】

での熱処理が可能となり、初期エージング時間の短縮化による量産性、長期信頼性の向上等、酸化処理による効果を損なうことなく、発光閾電圧の低電圧化による駆動電圧の低減、発光輝度の向上等、熱処理による効果を十分に得ることができる。

【0052】次に、300℃・450℃・630℃の三通りに温度を設定してそれぞれ熱処理を行った後、酸素処理を行い、これにより作製された各薄膜ELパネルについて、初期エージング時間の短縮化、発光閾電圧の低電圧化、および発光輝度の向上の効果が得られるか否かを検討した。尚、630℃は、無アルカリガラス基板を使用した場合の耐熱限界温度付近である。また、温度以外の熱処理条件は、真空中 1×10^{-4} Pa・1時間とし、酸素処理条件は、酸素分圧1000Pa・基板温度325℃・1時間とした。

【0053】図7のグラフは、エージング時間と発光閾電圧との関係を熱処理の温度ごとに示している。このグラフから明らかなように、上記三通りのいずれの温度でも、発光特性は比較的短時間で安定化するが、300℃の基板温度では、発光閾電圧の低電圧化は実現できないことがわかる。また、図8のグラフは、印加電圧と発光輝度との関係を熱処理の温度ごとに示している。このグラフから明らかなように、発光輝度は、熱処理温度が高いほど向上している。したがって、基板の限界温度に近い630℃で熱処理を行うことにより、初期エージング時間、発光閾電圧、および発光輝度のいずれについても良好な結果が得られることがわかる。

【0054】このように、熱処理の温度は、400℃以上であれば、温度が高くなる程、発光閾電圧の低電圧化

11

および発光輝度の向上等の効果が大きい、900℃以上になると、ZnSを母材として用いている発光層の硫黄抜けが生じ、再び発光輝度特性が劣化するので好ましくない。したがって、上記熱処理の温度は、400～900℃が好ましいが、通常薄膜ELパネルに用いられる無アルカリガラス基板の耐熱限界温度が約650℃であることを考慮すると、450～650℃であることが望ましく、その中でも特に、610～640℃の範囲にあることが最も望ましい。

【0055】次に、熱処理後に行う酸素処理の条件について検討を行った。すなわち、真空中 1×10^{-4} Pa・基板630℃・1時間の条件で熱処理を行った後、温度、酸素分圧、時間をそれぞれ異なる値に設定して酸素処理を行い、各々薄膜ELパネルを作製して、発光閾電圧の安定化に要する時間を比較した。

【0056】図9のグラフは、酸素処理における温度依存性を示すものであり、300℃、325℃、350℃、375℃、および400℃の五通りの温度を設定し、酸素分圧1000 Paでそれぞれ1時間酸素処理を行った各薄膜ELパネルについて、各々エージング時間と発光閾電圧との関係を示している。尚、このグラフには、熱処理のみを安定化処理として行い酸素処理を行わなかった薄膜ELパネルの場合についても参考のために示している。

【0057】このグラフから明らかなように、325～350℃の範囲で酸素処理を行ったときに、発光閾電圧の高電圧化が最も少なく、かつ発光閾電圧が短時間で安定している。これに対し、375℃および400℃で酸素処理を行った場合には、全体的に高い発光閾電圧が必要になり、反対に300℃で酸素処理を行った場合には、発光閾電圧の高電圧化が見られる。しかしながら、300～400℃のいずれの場合にも、未処理の場合と比較して、発光特性の安定化に要する時間は短縮できる。

【0058】このような酸素処理は、100～700℃の範囲で行うことにより効果が得られることが、既に特公平3-24756号公報に開示されているが、上記の結果より、発光閾電圧の高電圧化を伴わず、発光閾電圧を短時間で安定化させるには、250～450℃の範囲で行うのが好ましく、特に325～350℃の範囲が望ましいことがわかる。

【0059】また、図10のグラフは、酸素処理における酸素分圧の依存性を示すものであり、酸素分圧を 1×10^2 Pa、 1×10^3 Pa、 1×10^4 Pa、 1×10^5 Paの四通りに設定し、他の条件は同じにして酸素処理を行った薄膜ELパネルについて、エージング時間と発光閾電圧との関係を示している。尚、このグラフには、熱処理のみを安定化処理として行い酸素処理を行わなかった薄膜ELパネルの場合についても参考のために示している。

12

【0060】このグラフから明らかなように、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Paのいずれの酸素分圧で処理を行った場合でも、未処理の場合と比較して、発光閾電圧の高電圧化の割合が少なく、発光閾電圧が短時間で安定した。つまり、上記の酸素処理においては、酸素分圧に依らず、発光閾電圧の安定化効果が得られる。しかしながら、圧力が 1×10^5 Pa以上になると、酸素処理の効果は期待できるが、熱処理炉の内部が陽圧になるので、あまり実用的でない。これにより、酸素処理中の酸素分圧は、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Paの範囲にあることが望ましい。

【0061】また、図11のグラフは、酸素処理における処理時間の依存性を示すものであり、処理時間を10分、30分、1時間、及び3時間の四通りに設定し、酸素分圧 1×10^3 Pa、325℃でそれぞれ酸素処理を行った各薄膜ELパネルについて、各々エージング時間と発光閾電圧との関係を示している。尚、このグラフには、熱処理のみを安定化処理として行い酸素処理を行わなかった薄膜ELパネル、すなわち酸素処理時間が0分の場合についても参考のために示している。

【0062】このグラフから明らかなように、10分～3時間の処理範囲では、未処理の場合に比べて、発光閾電圧が高電圧化する割合を低減できる。特に、処理時間が30分～1時間の場合に、発光閾電圧における高電圧化の抑制効果が大きく、発光閾電圧の低電圧化についても顕著な効果が得られるので、30分～1時間が処理時間の最適条件であることがわかる。また、処理時間が10分では、発光閾電圧が高電圧化する割合が若干大きくなり、発光特性の安定にも時間を要するので、10分未満では、酸素処理不足になる。また、処理時間が3時間を超えると、発光閾電圧が高電圧化する割合は小さいが、高い発光閾電圧が必要になり、酸素処理過多になる。つまり、発光閾電圧の高電圧化を抑制し、発光閾電圧を短時間で安定させるには、10分～3時間、最も好ましくは30分～1時間の範囲で酸素処理を行うことが望ましい。

【0063】以上の結果から、ガラス基板上に形成した発光層に対して、真空中 1×10^{-4} Pa・630℃・1時間の条件で熱処理を行った後、酸素分圧 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Pa・325～350℃・30分～1時間の条件で酸素処理を行うことが、安定化処理の最適条件であることがわかった。この条件下で安定化処理を行うことにより、発光閾電圧を低電圧化できると共に、初期エージング時間を約5時間まで短縮できる。

【0064】尚、上記の各安定化処理において、熱処理条件としては、必ずしも真空中に限定されるものではなく、不活性ガス中であっても良い。また、熱処理後に行われる酸素処理は、必ずしも純酸素雰囲気中である必要はなく、酸素と不活性ガスとの混合ガス中もしくは大気中であってもよい。

【0065】また、薄膜ELパネルの作製条件における適当な制御によって、印加電圧の昇圧過程と降圧過程とで異なった発光輝度-印加電圧特性を示すヒステリシスメモリ効果を薄膜ELパネルに付与させた場合においても、メモリ効果の特性値を安定化するために、初期エージングを行う必要があるため、前記実施例1・2における安定化処理を適用することにより、同様の効果を得ることが可能である。

【0066】

【発明の効果】請求項1の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、発光層を形成した後、この発光層表面に対して酸素雰囲気中あるいは酸素を含む雰囲気中で酸化処理を行い、さらに、真空中あるいは不活性ガス雰囲気中で上記酸化処理後の発光層に対して基板温度400～550℃の範囲で熱処理を行うものである。

【0067】それゆえ、発光層に対して酸素雰囲気中あるいは酸素を含む雰囲気中で酸化処理を行った後に、400～500℃の範囲の基板温度で熱処理を行うことにより、酸化処理による初期エージング時間の短縮効果を損なうことなく、発光閾電圧の低電圧化を実現することが可能になり、結果として、薄膜EL素子の量産性および長期信頼性を向上できると共に、駆動電圧を低減することが可能になるという効果を奏する。

【0068】また、請求項2の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、酸化処理は、酸素プラズマ雰囲気中あるいは酸素と不活性ガスとの混合ガスのプラズマ雰囲気中で行う酸素プラズマ処理である。

【0069】また、請求項3の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、酸化処理は、オゾン雰囲気中あるいはオゾンと不活性ガスとの混合ガスの雰囲気中で行うオゾン処理である。

【0070】それゆえ、請求項2記載のように酸素プラズマ雰囲気中あるいは酸素と不活性ガスとの混合ガスのプラズマ雰囲気中、または、請求項3記載のように、オゾン雰囲気中あるいはオゾンと不活性ガスとの混合ガスの雰囲気中で酸化処理を行うことにより、純酸素雰囲気中もしくは大気中において酸化処理を行う場合と比較して、処理温度を例えば発光層形成温度（例えば200～300℃）程度の低い温度に設定できるので、発光層形成時の温度のままで連続して酸化処理を行うことが可能になり、製造プロセスを簡略化できるという効果を奏する。

【0071】また、請求項4の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、発光層の形成後、真空中あるいは不活性ガス雰囲気中でこの発光層に対して熱処理を行い、さらに、熱処理後の発光層表面に対して、酸素雰囲気中あるいは酸素を含む雰囲気中で酸化処理を行う方法である。

【0072】また、請求項5の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、熱処理は、基板温度40

0～900℃の範囲で行うものである。

【0073】それゆえ、熱処理は、温度が高いほど、発光閾電圧の低減、発光輝度の向上等の効果が大きいので、酸化処理を行う前に熱処理を行うことにより、酸化処理後に熱処理を行う場合と比較して、熱処理時の基板温度をさらに高温領域、例えば請求項5記載のように400～900℃の範囲に設定することが可能になり、初期エージング時間の短縮および薄膜EL素子における駆動電圧の低減を実現できると共に、さらに、発光輝度を向上させることが可能になるという効果を奏する。

【0074】また、請求項6の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、酸化処理は、基板温度250～450℃の範囲で行うものである。

【0075】また、請求項7の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、上記酸化処理は、酸素分圧 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Paの範囲で行うものである。

【0076】また、請求項8の発明に係る薄膜EL素子の製造方法は、以上のように、酸素処理は、処理時間10分～3時間の範囲で行うものである。

【0077】それゆえ、酸化処理における基板温度、酸素分圧、処理時間等を上記のようにそれぞれ設定することにより、薄膜EL素子における発光特性、量産性等に関してより優れた効果を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例および従来の製造方法により作製された薄膜ELパネルの発光閾電圧とエージング時間との関係をそれぞれ示すグラフである。

【図2】上記薄膜ELパネルの発光輝度と印加電圧との関係をそれぞれ示すグラフである。

【図3】上記薄膜ELパネルの発光閾電圧とエージング時間との関係をそれぞれ示すグラフである。

【図4】本発明の一実施例における製造方法により作製された薄膜ELパネルを示す断面図である。

【図5】本発明の他の実施例および従来の製造方法により作製された薄膜ELパネルの発光閾電圧とエージング時間との関係をそれぞれ示すグラフである。

【図6】上記薄膜ELパネルの発光輝度と印加電圧との関係をそれぞれ示すグラフである。

【図7】上記他の実施例における製造方法において、熱処理温度を変えて作製した薄膜ELパネルの発光閾電圧とエージング時間との関係をそれぞれ示すグラフである。

【図8】上記熱処理温度を変えて作製した薄膜ELパネルの発光輝度と印加電圧との関係をそれぞれ示すグラフである。

【図9】上記他の実施例における製造方法において、酸素処理温度を変えて作製した薄膜ELパネルの発光閾電圧とエージング時間との関係をそれぞれ示すグラフである。

15

【図10】上記酸素処理の酸素分圧を変えて作製した薄膜ELパネルの発光閾電圧とエージング時間との関係を示すグラフである。

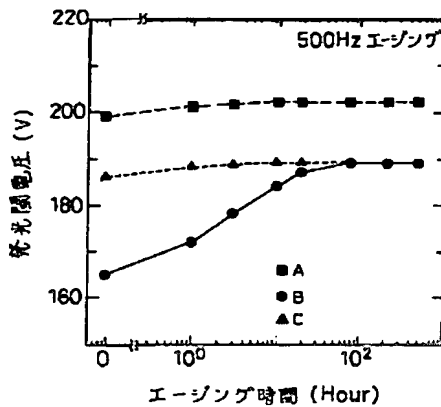
【図11】上記酸素処理の処理時間を変えて作製した薄膜ELパネルの発光閾電圧とエージング時間との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

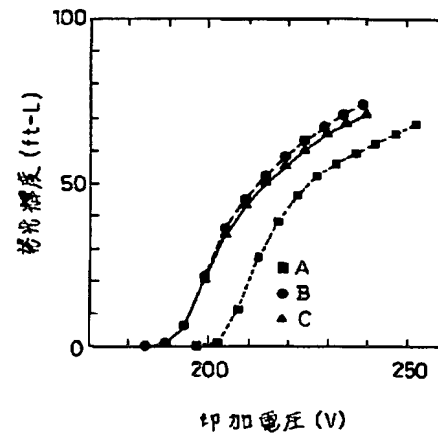
- 1 ガラス基板
- 2 透明電極層
- 3 第1絶縁層
- 4 発光層
- 5 第2絶縁層
- 6 背面電極層

16

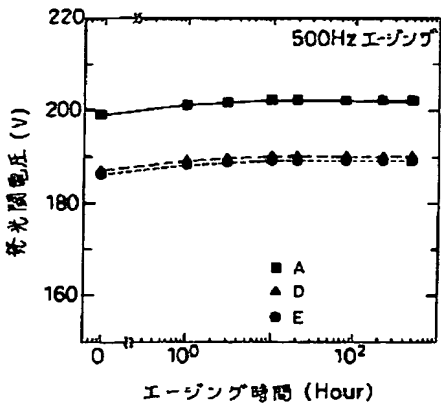
【図1】



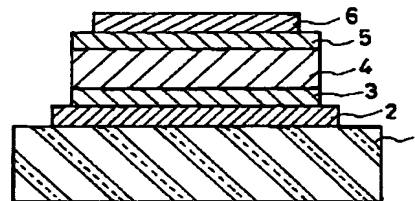
【図2】



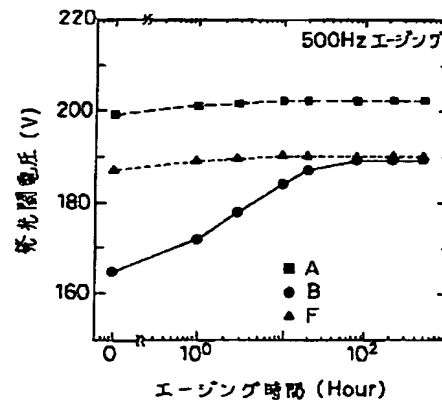
【図3】



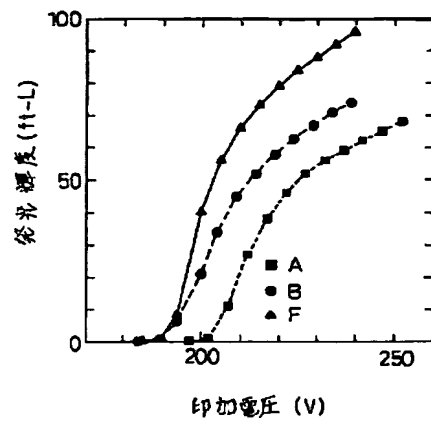
【図4】



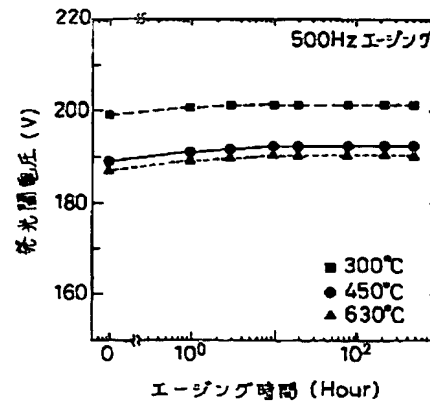
【図5】



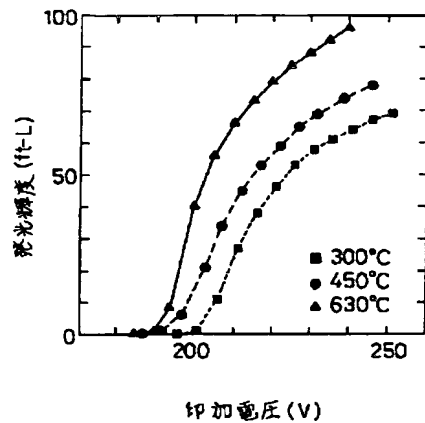
【図6】



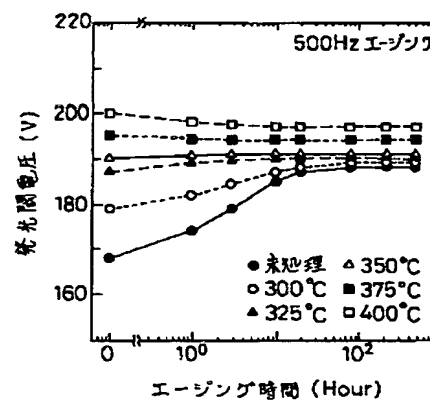
【図7】



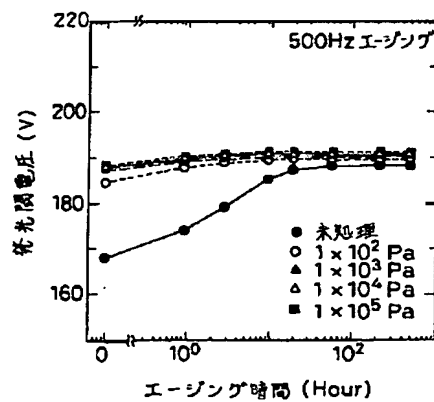
【図8】



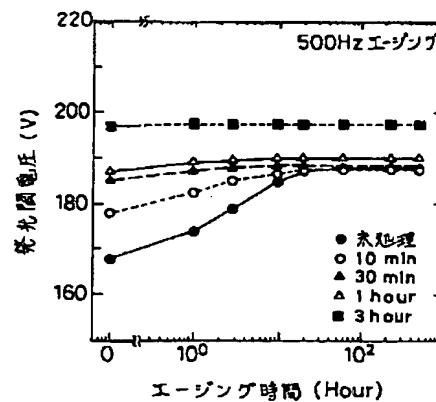
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 公彦
大阪府大阪市阿倍野区长池町22番22号 シ
ャープ株式会社内